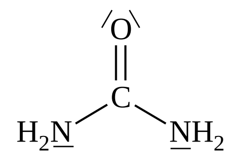
Harnstoff

Dieses Modul umfasst 50 % der schriftlichen Abiturprüfung.

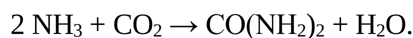
Aufgaben

Harnstoff, auch als Urea bekannt, ist chemisch gesehen das Kohlensäurediamid. Als Stoffwechselprodukt wird es vom Menschen über den Urin ausgeschieden. In der chemischen Industrie spielt Harnstoff als Dünger sowie als Ausgangsstoff für viele andere Substanzen eine bedeutende Rolle.



Harnstoff

1 Industriell wird Harnstoff aus Ammoniak hergestellt. Die Synthese erfolgt in einem Hochdruckreaktor bei einem Druck von 40 bar und einer Temperatur von ϑ = 150 °C.



$2\ NH_3 + CO_2 \rightarrow CO(NH_2)_2 + H_2O$.

1.1 Für die Reaktion steht ein Gemisch bestehend aus den Gasen NH_3 und CO_2 von einem Volumen V_1 = 8 750 m³ bei ϑ_1 = 20,00 °C und p_1 = 1,250 bar zur Verfügung.
Berechnen Sie das Gasvolumen V_2, wenn das Gasgemisch in der Anlage auf die Temperatur ϑ_2 = 150,0 °C erwärmt und auf den Druck p_2 = 40,00 bar komprimiert wird.

(3 BE)

1.2 Aus einer wässrigen Lösung erhält man im weiteren Verlauf des Herstellungsprozesses feinkörnigen festen Harnstoff. Dieses zunächst noch feuchte Produkt wird einem Trockner zugeführt, in dem das Wasser entfernt wird. Dazu wird das Feuchtgut zuerst erwärmt und dann wird das Wasser verdampft.

1.2.1 Aus 1 000 kg feuchtem Harnstoff werden 230,0 kg Wasser entfernt.
Berechnen Sie die Wärmemenge Q in MJ, die notwendig ist, um das Feuchtgut um ΔT = 45,00 K zu erwärmen und anschließend das Wasser zu verdampfen.

Hinweis: Die Wärmekapazität des feuchten Harnstoffs beträgt c = 2,170 kJ / (kg K).
Die Verdampfungswärme von Wasser liegt bei r = 2 254 kJ/kg. Die Verdampfungswärme gibt an, welche Wärmemenge erforderlich ist, um ein Kilogramm eines Stoffes zu verdampfen.

(3 BE)

1.2.2 Von dem getrockneten Harnstoff aus der Anlage wird im Labor die Restfeuchte bestimmt. Bei einer Einwaage von m_{ein} = 48,6 g ergibt sich nach der vollständigen Trocknung im Trockenschrank eine Auswaage von m_{aus} = 47,0 g.
Berechnen Sie die Restfeuchte $w(H_2O)$ in Prozent.

(2 BE)

2 Harnstoff eignet sich zur Herstellung von Schlafmitteln, den Barbituraten, Derivaten der Barbitursäure, die mittels Reaktion eines Esters mit Harnstoff synthetisiert werden (Material 1). Entwickeln Sie den Reaktionsmechanismus der angegebenen Reaktion.

(5 BE)

3 In Form einer wässrigen Lösung findet Harnstoff als AdBlue® Anwendung in der selektiven katalytischen Reduktion (SCR), bei der die Abgase von Stickoxiden befreit werden. Seit 2004 wird die SCR-Abgasreinigung serienmäßig in Fahrzeugmotoren verwendet. AdBlue® wird vor dem SCR-Katalysator in den Abgasstrang eingesprüht. Aus der Lösung entstehen dann Ammoniak und Kohlendioxid. Das so erzeugte Ammoniak kann im nachgeschalteten SCR-Katalysator mit den Stickoxiden im Abgas reagieren. Es entstehen Stickstoff und Wasser (Material 2).

3.1 Prüfen Sie, ob es sich bei der Umsetzung im SCR-Katalysator um eine Redoxreaktion handelt (Material 2).

(3 BE)

3.2 Ein Typ des SCR-Katalysators besteht aus Titandioxid, Vanadiumpentoxid und Wolframdioxid. Bei der Katalyse unterscheidet man die homogene Katalyse, bei der die Reaktanden und der Katalysator in dem gleichen Aggregatzustand vorliegen, sowie die heterogene Katalyse, bei der sich die Aggregatzustände unterscheiden.
Geben Sie die Art der Katalyse im SCR-Katalysator an und erläutern Sie die Funktion des Katalysators im Hinblick auf die Reaktion.

(4 BE)

3.3 AdBlue® wirkt korrodierend auf die Metalle Aluminium und Nickel, d. h. diese Metalle werden durch Oxidation zersetzt.
Diskutieren Sie die Eignung eines Eisenbehälters zur Lagerung mithilfe von Material 3.
Erläutern Sie eine Korrosionsschutzmaßnahme.

(5 BE)

4 Ein weiteres Einsatzfeld für Harnstoff findet sich in der Elektrogravimetrie. Bei diesem Verfahren wird eine Probe quantitativ durch elektrolytisches Abscheiden des Analyten untersucht. Eine Legierung wird auf ihren Kupfergehalt hin analysiert. Dazu werden 1,9939 g Probe zunächst in 50,00 mL Salpetersäure gelöst, sodass das Kupfer in Kupfernitrat $Cu(NO_3)_2$ überführt wird. Nun wird mit destilliertem Wasser auf 250,0 mL aufgefüllt. 50,00 mL dieser Lösung werden nun mit Harnstoff versetzt. Harnstoff hat die Aufgabe, die während der Elektrolyse entstehende salpetrige Säure abzufangen. Die Lösung wird mit einer Stromstärke von $I = 4{,}000$ A an Platin-Elektroden elektrolysiert. Es scheiden sich 0,3532 g elementares Kupfer ab.

4.1 Berechnen Sie die Dauer der Elektrolyse in Minuten sowie den Kupfergehalt $w(Cu)$ der Probe.

(4 BE)

4.2 Erklären Sie, dass es trotz des Vorliegens einer sauren wässrigen Lösung nicht zu einer Wasserstoffentwicklung kommt (Material 3).

(3 BE)

5 Im Jahre 2009 veröffentlichte eine amerikanische Chemikerin Forschungsergebnisse zur elektrochemischen Nutzung des Harnstoffs (engl. urea) in Urin. Die Harnstoffzelle sei eine Alternative zur herkömmlichen Wasserelektrolysezelle (Material 4, 5).

5.1 Bei der Elektrolyse in alkalischem Medium wird Harnstoff zunächst zu Ammoniak NH_3 umgesetzt, das dann elektrolytisch zersetzt wird. Ordnen Sie anhand von Oxidationszahlen den Seiten A und B Anode und Kathode sowie Plus- und Minuspol zu (Material 5).

(3 BE)

5.2 Beurteilen Sie anhand der Freien molaren Bildungsenthalpien von Ammoniak und Wasser und den daraus ermittelten Spannungen den Unterschied in den benötigten Spannungen bei den Elektrolysen von Harnstoff und Wasser (Material 4).

Hinweis: $\Delta_f G_m^0(NH_3) = -16\,kJ/mol \quad \Delta_f G_m^0(H_2O,l) = -229\,kJ/mol$

Ammoniak und Wasser werden bei der Elektrolyse in die Elemente zerlegt.

(4 BE)

6 Im menschlichen Körper ist Harnstoff das Endprodukt des Eiweißstoffwechsels, der der Entgiftung des im Aminosäureabbau anfallenden Stoffwechselgiftes Ammoniak dient. Harnstoff wird in der Niere filtriert, daher eignet sich u.a. die Bestimmung der Harnstoffkonzentration im Urin in der klinischen Diagnostik zur Prüfung der Nierenfunktion. Zur Kontrolle von künstlichen Nieren wurde ein elektrochemischer Harnstoff-Sensor entwickelt. Bei diesem wird zunächst der Harnstoff in Ammoniumionen NH_4^+ umgewandelt und deren Konzentration dann über eine Elektrode auf Grundlage der NERNST-Gleichung bestimmt. Die ammoniumselektive Elektrode wird dazu mit einer Referenzelektrode zusammengeschaltet und die Spannung wird gemessen.

6.1 Das Potenzial der ammoniumselektiven Elektrode entspricht nach NERNST

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln\left\{\frac{c(NH_4^+)}{mol \cdot L^{-1}}\right\}$$

Die Elektroanalytik des Harnstoffs ist bis $5\,000\,mg/L$ ausführbar.
Berechnen Sie das Potenzial der Elektrode in Millivolt, das dieser Massenkonzentration an Harnstoff unter Standardbedingungen entspricht.

Hinweis: Das Standardelektrodenpotenzial beträgt $E^0 = 0{,}222\,V$.

(3 BE)

6.2 Erläutern Sie die Notwendigkeit einer Referenz- bzw. Bezugselektrode.

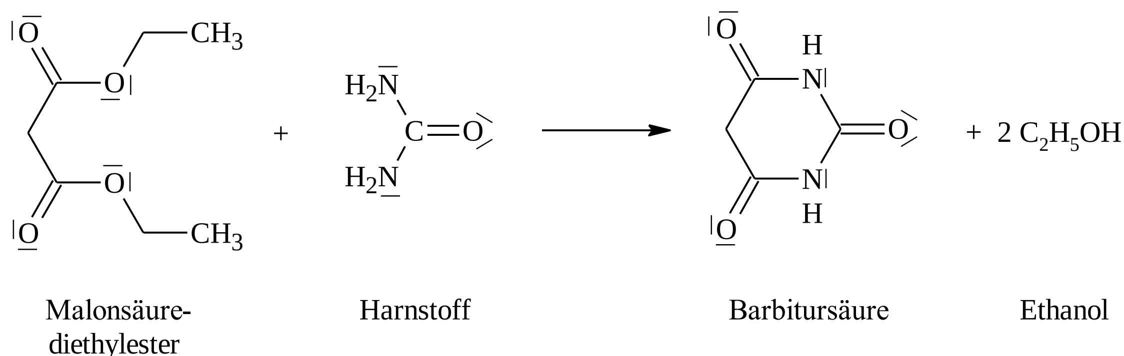
(3 BE)

7 In den letzten Jahren ist Harnstoff in der Kosmetik zu den Top-Ten-Wirkstoffen aufgestiegen. Harnstoff ist hygroskopisch und bildet mit Wasser Einschlussverbindungen, aus denen Wasser nur verzögert abgegeben wird. In dieser Eigenschaft wird Harnstoff beispielsweise in Cremes als Feuchtigkeitsfaktor genutzt. Allerdings kann sich Harnstoff zersetzen, wobei für die Haut problematische basische Abbauprodukte entstehen. Daher wird den Cremes, insbesondere Wasser-Öl-Emulsionen, ein Milchsäure-Lactat-Puffer zugegeben (Material 6).
Erläutern Sie anhand einer Reaktionsgleichung die Wirksamkeit des Puffers.

(5 BE)

Material 1

Synthese von Barbitursäure



Malonsäure-diethylester Harnstoff Barbitursäure Ethanol

Material 2

SCR in der Abgasreinigung von Verbrennungsmotoren

Chemische Reaktion: $8\ NH_3 + 6\ NO_2 \rightarrow 7\ N_2 + 12\ H_2O$

Material 3

Standardelektrodenpotenziale

Redoxpaar	Standardelektroden-potenzial E^0 in V
$Cu(s) \rightleftharpoons Cu^{2+}(aq) + 2e^-$	+ 0,35
$H_2(g) \rightleftharpoons 2\ H^+(aq) + 2e^-$	0,00
$Ni(s) \rightleftharpoons Ni^{2+}(aq) + 2e^-$	– 0,23
$Fe(s) \rightleftharpoons Fe^{2+}(aq) + 2e^-$	– 0,41
$Al(s) \rightleftharpoons Al^{3+}(aq) + 3e^-$	– 1,66

Material 4

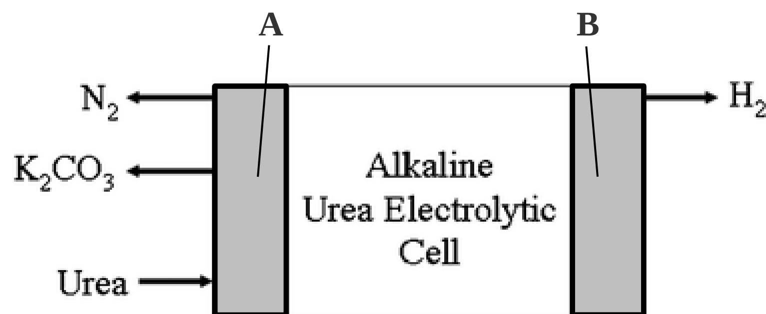
Urin im Tank

Die amerikanische Chemikerin Gerardine Botte von der Ohio University in Athens hat eine einfache Elektrolyse-Methode entwickelt, um aus Urin Wasserstoff zu gewinnen. So soll ihrer Meinung nach ein günstiger Antrieb für künftige mit Wasserstoff betriebene Fahrzeuge realisiert werden. Als Katalysator für die „Harnstoffzelle" dient eine neue preiswerte nickelbasierte Elektrode, die für den elektrochemischen Prozess mit 0,37 Volt auskommt. Bei der Elektrolyse von Wasser benötigt man dagegen 1,23 Volt. Botte nutzt außerdem die Tatsache, dass die vier Wasserstoff-Atome im Harnstoff-Molekül – dem Hauptbestandteil des Urins – weniger stark gebunden sind als die Wasserstoff-Atome in Wasser. Für die Chemikerin ist die Verwendung von Urin als Elektrolyt nahe liegend, wie sie sagt, da es sich dabei um eines der größten natürlichen ungenutzten Abfallprodukte überhaupt handele.

https://prozesstechnik.industrie.de/allgemein/urin-im-tank/ (abgerufen am 02.06.2020).

Material 5

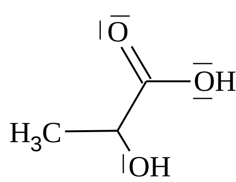
Harnstoff- (Urea-) Zelle



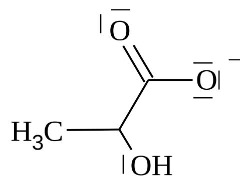
geändert nach: https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2009/cc/b905974a/unauth#!divAbstract (abgerufen am 15.05.2020).

Material 6

Bestandteile des Milchsäure-Lactat-Puffers



Milchsäure



Lactat